

COMPOSITION CONSISTING ESSENTIALLY OF POLYPHENYLENE SULFIDE

Patent number: JP2123160
Publication date: 1990-05-10
Inventor: MASAMOTO JUNZO; NAKAMOTO TETSUO
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08L23/08; C08L33/02; C08L81/02
- european:
Application number: JP19880276150 19881102
Priority number(s): JP19880276150 19881102

Report a data error here

Abstract of JP2123160

PURPOSE: To obtain a polyphenylene sulfide-based composition improved in impact resistance by blending a polyphenylene sulfide resin with an olefinic copolymer of an alpha-olefin and alpha,beta-unsaturated acid. **CONSTITUTION:** A composition obtained by blending (A) 70-97wt.%, preferably 80-90wt.% polyphenylene sulfide resin having ≤ 100 P melt viscosity with (B) 30-3wt.%, preferably 20-10wt.% olefinic copolymer, prepared by copolymerizing an alpha-olefin with an alpha,beta-unsaturated acid and having 0.05-1000 melt index (e.g., ethylene/acrylic acid copolymer or ethylene/methacrylic acid copolymer).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-123160

⑮ Int. Cl.³C 08 L 81/02
23/08
33/02

識別記号

L R G
L C Q
L H R

庁内整理番号

8830-4 J
7107-4 J
7311-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)5月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリフェニレンスルフィドを主成分とする組成物

⑯ 特 願 昭63-276150

⑰ 出 願 昭63(1988)11月2日

⑱ 発 明 者 正 本 順 三 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 中 本 哲 生 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

明細書

1. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィドを主成分とする組成物

2. 特許請求の範囲

αオレフィンとα、β-不飽和酸とのオレフィン共重合体を含有せしめてなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐衝撃性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは、ポリフェニレンスルフィド樹脂に特定のオレフィン共重合体を含有せしめることにより耐衝撃性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、耐衝撃性の改善されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物としては;

特開昭59-207921号公報には、ポリフェニレン

水物、またはそれらの誘導体をグラフト共重合したα-オレフィン共重合体エラストマー及びエポキシ樹脂を配合せしめてなる組成物が開示されている。

また、特開昭58-1547号公報および特開昭59-152953号公報には、ポリフェニレンスルフィド樹脂にエチレン-メタクリル酸グリンジル共重合体を含有させた組成物を開示している。

また、特開昭63-95265号公報には、ポリフェニレンスルフィド樹脂にポリイソブチレンを含有させた組成物を開示している。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記公報記載の組成物においても耐衝撃性の改善効果は不十分である。

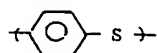
更に、詳述すると、従来知られているようにポリフェニレンスルフィド樹脂の分子鎖は反応性に乏しいため、前記公報記載の共重合体のような反応性に富んだゴム成分、あるいは、同じく反応性に富んだエポキシ樹脂を配合しても、ポリフェニレンスルフィド樹脂との界面での付着が不十分で

あるため、充分な耐衝撃性の改善効果が得られていないのが現状である。

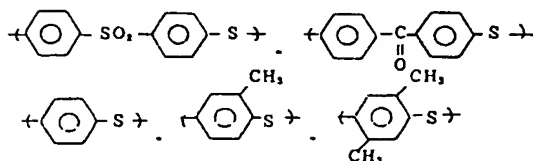
そこで本発明者は、ポリフェニレンスルフィド樹脂とゴムとの界面の付着の改善を課題として鋭意検討を行い、ポリフェニレンスルフィド樹脂に特定の弾性樹脂成分を配合することによりこの課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂に、必須成分として、 α オレフィンと α 、 β -不飽和酸とのオレフィン共重合体(以下、たんに α オレフィン共重合体と称する)を含有せしめたる樹脂組成物を提供するものである。

本発明で使用するポリフェニレンスルフィド(以下 P P S と称する)とは、構造式



で示される繰返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰返し単位が70モル%未満では耐熱性が



本発明で用いられ P P S の溶融粘度は、成形品を得ることが可能であれば特に制限はないが、P P S 自体の強靱性の面では100ポアズ以上のものが、成形性の面では10,000ポアズ以下のものがより好ましく用いられる。更に好ましくは1000~5000ポアズである。

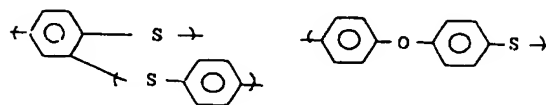
また本発明で用いる P P S には、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤などの通常の添加剤および少量の他の樹脂状又はゴム状ポリマーを添加することができる。

さらに、P P S の架橋度を制御する目的で、通常の過酸化合物系架橋剤および、特開昭59-131650号公報に記載されているチオホスフィン酸金属塩等の架橋促進剤または特開昭58-204045号公報、

損なわれるため好ましくない。

P P S には、一般に、特公昭45-3368号公報で代表される製造法により得られる比較的分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体等があり、前記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化合物等の架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いることも可能であって、本発明においてはいかなる方法により得られた P P S を用いることも可能である。

また、P P S はその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位等で構成することが可能である。



特開昭58-204046号公報等に記載されているジアルキル錫ジカルボキシレート、アミノトリアゾール等の架橋防止剤を配合することも可能である。

本発明において用いる α オレフィンと α 、 β -不飽和酸とのオレフィン共重合体は、 α オレフィンと α 、 β -不飽和酸とを反応させることにより製造される。

前記共重合体は、一般式 $RCH=CH_2$ (ただし、Rは水素および炭素数1~8のアルキル基からなる群から選ばれる)で示される α -オレフィンと、 α 、 β -エチレン型不飽和基を有しかつカルボキシル基を1~2個有するカルボン酸とからなるものであるが、 α オレフィン/モノカルボン酸共重合体がとくに適している。

好適に使用しうる前記共重合体としては、例えばエチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/イタコン酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/メタクリル酸/酢酸ビニル共重合体、エ

チレン/メタクリル酸/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸/ビニルアルコール共重合体、エチレン/プロピレン/アクリル酸共重合体、エチレン/スチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸/アクリロニトリル共重合体、エチレン/塩化ビニル/アクリル酸共重合体、エチレン/クロロトリフルオロエチレン/メタクリル酸共重合体等を挙げることができる。このなかでも、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体が好ましい。

また、 α オレフィンと共重合される α 、 β -不飽和酸の割合は、3～30重量%、好ましくは5～20重量%、特に好ましくは7～15重量%である。

特に好ましい共重合体としてエチレン/メタクリル酸共重合体が挙げられる。

α オレフィン共重合体の分子量の目安は、190℃において2.16kgの荷重をかけた時のメルトインデックス値で表される。好ましいメルトインデックス値は0.05～1000、更に好ましくは0.1～500、特に好ましくは3～100の範囲にある。

安定性等の向上を図ることが可能である。

かかる繊維状強化剤としては、ガラス繊維、シラスガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維等の無機繊維および炭素繊維等が挙げられる。

また粒状の強化剤としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩；アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；ガラス・ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、サロヤン、シリカなどが挙げられ、これらは中空（多孔質）であってもよい。これら強化剤は2種以上を併用することが可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

かかる α オレフィン共重合体の例として「ニュクレル」の商品名で三井・デュポン・ポリケミカル㈱よりエチレンコポリマーが市販される。

PPSと α オレフィン共重合体とを配合する割合に特に制限はないが、 α オレフィン共重合体が3重量%未満では目的とする効果が得にくく、また、30重量%を越えるとPPSの強度、剛性、耐熱性が損なわれる恐れが生ずるので、PPS70～97重量%に対して、 α オレフィン共重合体が30～3重量%が好ましく、より好ましくはPPS75～95重量%に対して、 α オレフィン共重合体25～5重量%、特にPPS80～90重量%に対して、 α オレフィン共重合体20～10重量%の範囲を好ましく選択することができる。

本発明において、繊維状および/または粒状の強化剤は必須成分ではないが、必要に応じてPPSと α オレフィン共重合体の合計100重量部に対して300重量部を越えない範囲で配合することが可能であり、通常10～300重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性、寸法

本発明の組成物の調製手段は特に制限はないが、PPSと α オレフィン共重合体と強化剤とをPPSの融点以上の温度で、押出機内で熔融混練後、ペレタイズする方法が代表的である。

なお、熔融混練温度は280℃～340℃が好ましく、280℃未満ではPPSの熔融が不充分になることがあり、340℃を越えると α オレフィン共重合体の熱劣化およびゲル化することがあるので注意を要する。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

PPS粉末（トーブレンT4）とエチレン・メタクリル酸コポリマー（ニュクレルN010（三井・デュポン・ポリケミカル㈱製）、メルトインデックス値10dg/分）ペレットとを90:10の重量比率でドライブレンドし、これを2軸混練押出機に供給し、310℃で熔融混練し、ストランド状に押し出し、カットして、その組成物のペレットを得た。

そのペレットについて、射出成形機を用いて

290 ~ 320 °C で射出成形して物性測定用の試験片を得た。

得られた試験片について、耐衝撃性の評価のために、アイゾット衝撃強度をASTM D-256 法に従って測定した。同時に、耐熱性を評価するために、熱歪み温度(HDT)をASTM D-648 法に従って測定した。その結果は一括して表1に示した。

実施例2

PPS粉末(トーブレンT4)とエチレン・メタクリル酸コポリマー(ニュクレルN0903(三井・デュボン・ポリケミカル製)、メルトインデックス値3dg/分)ペレットとを80:20の重量比率でドライブレンドした他は、実施例1と同様の操作を行った。得られた結果を表1に併せて示した。

実施例3

実施例1で得られたペレットとガラス繊維(ECS03-T717DE(日本電気硝子))とを60:40の重量比率でドライブレンドし、310 °C で溶解混練し、ストランド状に押し出し、カットしてペレット

を得た。その後、実施例1と同様に射出成形しおよび物性評価を行った。得られた結果を表1に併せて示した。

実施例4

PPS粉末(トーブレンT4)とエチレン・アクリル酸コポリマー(ニュクレル599(三井・デュボン・ポリケミカル製)、メルトインデックス値500dg/分)、ガラス繊維(ECS03-T717DE(日本電気硝子))とを80:20:67の重量比率でドライブレンドした他は、実施例1と同様の操作を行った。得られた結果を表1に併せて示した。

実施例5~7

エチレン・メタクリル酸コポリマーの種類を変えた他は、実施例1と同様の操作を行った。結果を併せて表1に示した。

比較例1

αオレフィン共重合体を混合しない他は、実施例1と全く同様の操作を行った。結果を併せて表1に示した。

比較例2

比較例1で得られるペレットとガラス繊維(ECS03-T717DE(日本電気硝子社製))とを60:40の重量比率でドライブレンドした他は、実施例3と同様の評価を行った。得られた結果を表1に併せて示した。

比較例3

PPS粉末(トーブレンT4)とガラス繊維(ECS03-T717DE(日本電気硝子社製))とを100:67の重量比率でドライブレンドした他は、実施例4と同様の操作を行った。得られた結果を表1に併せて示した。

なお、実施例5~7で使用したαオレフィン共重合体は、以下のとおりである。

- ・ ニュクレルN1212 : メルトインデックス
値14dg/分
- ・ ニュクレルN1525 : メルトインデックス
値25dg/分
- ・ ニュクレルN0325 : メルトインデックス
値35dg/分

表 1

実施例	配合割合			アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) ノッチ付き	引張破断伸び (%)	熱変形温度 (18.6kg/cm) (°C)
	PPS	αオレフィン 共重合体	ガラス繊維			
1	90	10	—	5.6	10	106
2	80	20	—	8.4	14	103
3	54	6	40	11.2	4.5	225
4	80	20	67	12.4	4.2	251
5	90	10*	—	4	10	106
6	90	10**	—	5.8	10	106
7	90	10***	—	5.7	10	106

(発明の効果)

本発明により、従来法に比して耐衝撃性の優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が得られる効果がある。

代理人

清水



(ほか1名)

表 2

比較例	配 合 割 合			アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) ノッチ付き	引張破断伸度 (%)	熱変形温度 (18.5kg/cm) (℃)
	PPS	α-PPS 共重合体	ガラス繊維			
1	100	—	—	1.8	2.9	110
2	60	—	40	6.2	2.6	257
3	100	—	67	6.3	2.6	257